

## LOWLY CRYSTALLINE ETHYLENE RANDOM COPOLYMER AND ITS PRODUCTION AND USE

Patent number: JP62121709  
Publication date: 1987-06-03  
Inventor: TSUTSUI-TOSHIYUKI; TOYODA AKINORI; KASHIWA NORIO  
Applicant: MITSUI PETROCHEMICAL IND  
Classification:  
- International: C08F4/64; C08F210/16  
- european: C08F210/16  
Application number: JP19850259833 19851121  
Priority number(s): JP19850259833 19851121

### Abstract of JP62121709

**PURPOSE:** To obtain the title copolymer which is narrow in both MW distribution and composition distribution and can give a composition excellent in transparency, surface nonstickiness, impact resistance, heat sealability, etc., by copolymerizing ethylene with a 3-20C alpha-olefin.

**CONSTITUTION:** Ethylene (A) is copolymerized with a 3-20C alpha-olefin (B) at -50-200 deg.C in the presence of a catalyst comprising a zirconium hydride compound in which the ligand is a group containing conjugated pi electrons [e.g., bis(cyclopentadienyl)zirconium monochloride hydride] and an aluminooxane of formula I or II (wherein R is a hydrocarbon group and  $M \geq 20$ ). In this way, the title copolymer containing 35-85wt% component A and 65-15wt% component B, having an intrinsic viscosity of 0.5-10dl/g (in decalin at 135 deg.C), a MW distribution  $\leq 2.5$  (GPC), a crystallinity  $\leq 30\%$  and a boiling methyl acetate-soluble portion  $\leq 2\text{wt}\%$  and satisfying the relationship:  $1.05 \leq B \leq 2$  (wherein B is a value of formula III, wherein PE is the molar fraction of component A in the copolymer, PO is the molar fraction of component B and POE is the molar fraction of A-B chains in the total dyad chains) is obtained.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Best Available Copy

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-121709

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 F 210/16  
4/64

識別記号

MJM  
MFG

庁内整理番号

8319-4J  
7167-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月3日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全16頁)

⑮ 発明の名称 低結晶性エチレン系ランダム共重合体、その製造法およびその用途

⑯ 特 願 昭60-259833

⑰ 出 願 昭60(1985)11月21日

⑱ 発 明 者 筒 井 俊 之 大竹市御園1丁目3番6号  
⑲ 発 明 者 豊 田 昭 徳 岩国市南岩国町2丁目103番21号  
⑳ 発 明 者 柏 典 夫 岩国市室の木町1丁目2番9号  
㉑ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
会 社  
㉒ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

低結晶性エチレン系ランダム共重合体、その  
製造法およびその用途

2. 特許請求の範囲

1. エチレンおよび炭素原子数3~20の $\alpha$ -  
オレフィンからの低結晶性エチレン系ランダム共  
重合体であつて、

(a) エチレン成分の含有率が33~85重量%の  
範囲にあり、そして $\alpha$ -オレフィン成分の含  
有率が15~65重量%の範囲にあり、

(b) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度  
[ $\eta$ ]が0.5~1.0 dl/gの範囲にあり、

(c) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで  
求めた分子重量分布( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ )が2.5以下で  
あり、

(d) X-線回折法で求めた結晶化度が30%以下  
であり、

(e) 下記式(1)

$$B = \frac{P_{\alpha\alpha}}{2P_{\alpha\alpha} + P_{\alpha\beta}} \quad (1)$$

[式中、 $P_{\alpha\alpha}$  は共重合体中のエチレン成分  
の含有モル分率を示し、 $P_{\alpha\beta}$  は $\alpha$ -オレ  
フィン成分の含有モル分率を示し、 $P_{\alpha\alpha}$   
は全 dyad 連鎖の $\alpha$ -オレフィン・エチ  
レン連鎖のモル分率を示す]

で表わされるB値が、下記式(2)

$$1.05 \leq B \leq 2 \quad (2)$$

を満足する範囲にあり、

(f)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル中には、共重合体主鎖  
中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレ  
ン連鎖に基づく $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルが観  
測されない、そして

(g) 無機酸可溶性が2重量%以下である、  
ことを特徴とする低結晶性エチレン系ランダム共  
重合体。

2. (A) 共役π電子を有する基を配位子とした  
ジルコニウムハイドライド化合物、お  
よび

## (B) アルミノオキサン

から成る触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンを共重合せしめることを特徴とする、

- (a) エチレン成分の含有率が35~85重量%の範囲にあり、そして $\alpha$ -オレフィン成分の含有率が15~65重量%の範囲にあり、
- (b) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~1.0 dl/gの範囲にあり、
- (c) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた分子量分布( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ )が2.5以下であり、
- (d) X-線回折法で求めた結晶化度が30%以下であり、
- (e) 下記式(I)

$$B = \frac{P_{\alpha\alpha}}{2P_{\alpha\alpha} + P_{\beta\beta}} \quad (I)$$

[式中、 $P_{\beta\beta}$ は共重合体中のエチレン成分の含有モル分率を示し、 $P_{\alpha\alpha}$ は $\alpha$ -オレフィン成分の含有モル分率を示し、 $P_{\alpha\beta}$ は全

求めた分子量分布( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ )が2.5以下であり、

- (d) X-線回折法で求めた結晶化度が30%以下であり、
- (e) 下記式(II)

$$B = \frac{P_{\alpha\alpha}}{2P_{\alpha\alpha} + P_{\beta\beta}} \quad (II)$$

[式中、 $P_{\beta\beta}$ は共重合体中のエチレン成分の含有モル分率を示し、 $P_{\alpha\alpha}$ は $\alpha$ -オレフィン成分の含有モル分率を示し、 $P_{\alpha\beta}$ は全 dyad 連鎖の $\alpha$ -オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す]

で表わされるB値が、下記式(III)

$$1.05 \leq B \leq 2 \quad (III)$$

を満足する範囲にあり、

- (f)  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル中には、共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルが観測されない、そして
- (g) 沸騰酢酸メチル可溶部が20重量%以下である、

dyad 連鎖の $\alpha$ -オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す]

で表わされるB値が、下記式(III)

$$1.05 \leq B \leq 2 \quad (III)$$

を満足する範囲にあり、

- (f)  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル中には、共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルが観測されない、そして

- (g) 沸騰酢酸メチル可溶部が20重量%以下である、

エチレンおよび炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンからの低結晶性エチレン系ランダム共重合体の製造法。

- 3. (a) エチレン成分の含有率が35~85重量%の範囲にあり、そして $\alpha$ -オレフィン成分の含有率が15~65重量%の範囲にあり、
- (b) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~1.0 dl/gの範囲にあり、
- (c) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで

エチレンおよび炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンからの低結晶性エチレン系ランダム共重合体から成る熱可塑性樹脂用配合剤。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は低結晶性エチレン系ランダム共重合体、その製法およびその用途に関する。さらに詳しくは、分子量分布および組成分布が狭く且つ透明性、表面非粘着性および力学特性に優れた低結晶性のエチレン系ランダム共重合体、その製法および用途に関する。

[従来の技術]

従来、低結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は軟質の成形用途または種々の樹脂用改質剤などの用途に需要はますます拡大しつつある。その製造方法としては、チタン化合物と有機アルミニウム化合物からなるチタン系触媒またはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物からなるバナジウム系触媒の存在下に、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンを共重合する方法が知られている。チ

チン系触媒で得られる低結晶性エチレン・α-オレフィン共重合体は一般に分子量分布および組成分布が広く、かつ透明性、表面非粘着性および力学物性が劣っていた。また、バナジウム系触媒で得られる低結晶性エチレン・α-オレフィン共重合体は、チタン系触媒で得られるものにくらべて分子量分布および組成分布は狭くなりかつ透明性、表面非粘着性、力学物性はかなり改善されるが、これらの性能が要求される用途にはなお不十分であり、さらにこれらの性能の改善された低結晶性エチレン・α-オレフィン共重合体が要求されている。

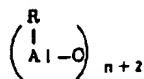
一方、新しいチーグラ型オレフィン重合触媒としてジルコニウム化合物およびアルミノオキサンからなる触媒が最近提案されている。

特開昭58-19309号公報には、下記式  
(シクロペンタジエニル)<sub>2</sub>Me R Hal

ここで、Rはシクロペンタジエニル、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル、ハロゲンであり、Meは遷移金属であり、Halはハロゲンである、

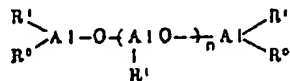
ここで、nは2~40であり、RはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルである、

で表わされる線状アルミノオキサンおよび下記式



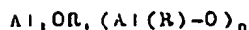
ここでnおよびRの定義は上記に同じである、  
で表わされる環状アルミノオキサンの製造法に関する発明が記載されている、同公報には、同製造法により製造された、例えばノルアルミノオキサンとチタン又はジルコニウムのビス(シクロペンタジエニル)化合物とを混合して、オレフィンの重合を行うと、1gの遷移金属当り且つ1時間当り、25百万g以上のポリエチレンが得られると記載されている。

特開昭60-35005号公報には、下記式



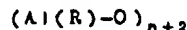
ここで、R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルであり、R<sup>0</sup>はR<sup>1</sup>であるか又は結合して-O-を挟む、

で表わされる遷移金属含有化合物と、下記式



ここで、Rはノルアル又はエチルであり、nは4~20の数である、

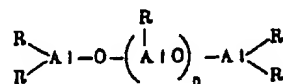
で表わされる線状アルミノオキサン又は下記式



ここで、Rおよびnの定義は上記に同じである、

で表わされる環状アルミノオキサンとから成る触媒の存在下、エチレン及びC<sub>3</sub>~C<sub>12</sub>のα-オレフィンの1種又は2種以上を-50℃~200℃の温度で重合させる方法が記載されている。同公報公報には、得られるポリエチレンの密度を調節するには、10重量%までの少量の短分長鎖のα-オレフィン又は重合物の存在下でエチレンの重合を行うべきことが記載されている。

特開昭59-95292号公報には、下記式



で表わされるアルミノオキサン化合物を先ずマグネシウム化合物と反応させ、次いで反応生成物を塩酸化し、さらにTi、V、Zr又はCrの化合物で処理して、オレフィン用重合触媒を製造する方法が開示されている。同公報には、上記触媒がエチレンとC<sub>3</sub>~C<sub>12</sub> α-オレフィンの混合物の共重合に特に好適であると記載されている。

特開昭60-35006号公報には、反応器ブレンッドポリマー製造用触媒系として、異なる2種以上の遷移金属のモノー、ジーもしくはトリ-シクロペンタジエニル又はその誘導体(a)とアルモキサン(アルミノオキサン)(b)の組合せが開示されている。同公報の実施例1には、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルとアルモキサンを触媒として、エチレンとプロピレンを重合せしめて、数平均分子量15300、重平均分子量35400およびプロピレン成分を3.4%含むポリエチレンの得られたことが開示されている。また、同実施例2では、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジ

クロライド、ビス(メチルシクロペンタジエン)ジルコニウムクロライドおよびアルモキサンを触媒としてエチレンとプロピレンを重合し、数平均分子量2200、重量平均分子量11900及び30モル%のプロピレン成分を含むトルエン可溶部分と数平均分子量3000、重量平均分子量7400及び4.8モル%のプロピレン成分を含むトルエン不溶部分から成る数平均分子量2000、重量平均分子量8300及び7.1モル%のプロピレン成分を含むポリエチレンとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物を得ている。同様にして実施例3には分子量分布( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ )4.57及びプロピレン成分20.6モル%の可溶性部分と分子量分布3.04及びプロピレン成分2.9モル%の不溶性部分から成るLLDPEとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物が記載されている。

特開昭60-35007号公報にはエチレンを単独で又は炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンと共にメタロセンと下記式



バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物を含む触媒系を用いることにより、分子量分布( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ )が2未満と小さいエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体を製造する方法が開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は新規な低結晶性エチレン系ランダム共重合体を提供することにある。

本発明の他の目的は分子量分布および組成分布が狭く、透明性、表面非粘着性および力学性に優れた且つ低結晶性のエチレン系ランダム共重合体を提供することにある。

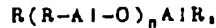
本発明のさらに他の目的は熱可塑性樹脂に配合することにより耐衝撃性特に低温耐衝撃性に優れた組成物を与える低結晶性エチレン系ランダム共重合体を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は熱可塑性樹脂に配合することによりヒートシール性に優れた組成物を与える低結晶性ランダム共重合体を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は熱可塑性樹脂に配合

ここで、Rは炭素数1~5のアルキル基であり、nは1~約20の整数である。

で表わされる環状アルモキサン又は下記式



ここで、Rおよびnの定義は上記に同じである。

で表わされる環状アルモキサンを含む触媒系の存在下に重合させる方法が記載されている。同方法により得られる重合体は、同公報の記載によれば、約500~約140万の重量平均分子量を有し且つ1.5~4.0の分子量分布を有する。

また、特開昭60-35008号公報には、少くとも2種のメタロセンとアルモキサンを含む触媒系を用いることにより、幅広い分子量分布を有するポリエチレン又はエチレンと $C_3$ ~ $C_{10}$ の $\alpha$ -オレフィンの共重合体が製造されることが記載されている。同公報には上記共重合体が分子量分布( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ )2~50を有することが記載されている。

さらに、特開昭60-35009号公報には、

することにより、透明性の優れた組成物を与える低結晶性ランダム共重合体を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は上記本発明の低結晶性エチレン系ランダム共重合体を製造する方法および熱可塑性樹脂用配合剤としての用途を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかとなろう。

〔問題点を解決するための手段および作用〕

本発明のかかる目的および利点は、本発明によれば、エチレンおよび炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンからの低結晶性エチレン系ランダム共重合体であつて、

- (a) エチレン成分の含有率が35~85重量%の範囲にあり、そして $\alpha$ -オレフィン成分の含有率が15~65重量%の範囲にあり、
- (b) 135℃のデカリン中で測定した臨限粘度 $[\eta]$ が0.5~1.0 dl/gの範囲にあり、
- (c) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた分子量分布( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ )が2.5以下であ

り、

- (d) X-線回折法で求めた結晶化度が30%以下であり、

- (e) 下記式(II)

$$B = \frac{Po \cdot e}{2Po \cdot Px} \quad (II)$$

(式中、Pxは共重合体中のエチレン成分の含有モル分率を示し、Poは $\alpha$ -オレフィン成分の含有モル分率を示し、Po $\cdot$ eは全dyad連鎖の $\alpha$ -オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す)

で表わされるB値が、下記式(III)

$$1.05 \leq B \leq 2 \quad (III)$$

を満足する範囲にあり、

- (f)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル中には、共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルが観測されない、そして

- (g) 沸騰酢酸メチル可溶部が20重量%以下である、

タジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、テトラヒドリンデニル基等である。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>のアルキル基としては例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などを例示することができ、アリール基としては、例えばフェニル基、ベンジル基、ネオフィール基などを例示することができ、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素などを例示することができる。該ジルコニウムハイドライド化合物としては次の化合物を例示することができる。

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノプロミドモノハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムハイドライド、

ことを特徴とする低結晶性エチレン系ランダム共重合体によつて達成される。

上記本発明の低結晶性エチレン系ランダム共重合体は、本発明によれば、

(A) 共役π電子を有する基を配位子としたジルコニウムハイドライド化合物、および

(B) アルミノオキサソ

から成る触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンを共重合せしめる本発明方法によつて製造することができる。

上記共役π電子を有する基を配位子としたジルコニウムハイドライド化合物(A)は、例えば下記式(IV)



ここでR<sup>1</sup>はシクロアルカジエニル基を示し、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はシクロアルカジエニル基、アリール基、アルキル基、ハロゲン原子または水素原子である、

で示される化合物である。

シクロアルカジエニル基は、例えばシクロペン

ビス(シクロペンタジエニル)シクロヘキシルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)ネオペンチルジルコニウムハイドライド、

ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビスインデニルジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

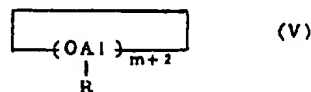
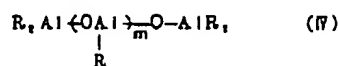
上記ジルコニウムハイドライド化合物はそのまま、使用することもできるが、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライドのようなトルエン等の揮発性溶媒に溶解した化合物は有機アルミニウム化合物と接触させた後、使用することが好ましい。この操作により、溶媒溶解のジルコニウムハイドライド化合物を溶媒易溶性とすることができる。

上記ジルコニウムハイドライド化合物と接触させる有機アルミニウム化合物は具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムのようなトリアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、メチルアルミニウムセスキメトキシド、エチルアルミニウムセスキエトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、 $R^1, Al(OR^2)_3$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドのようなアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチル

アルミニウムジクロリドのようなアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを例示できる。

両者化合物の反応は光を遮断し、炭化水素媒体中で行うのが好ましく有機アルミニウム化合物とジルコニウム化合物の混合モル比(Al/Zr)は0.5~3.0、好ましくは1~2.0とし、ジルコニウムの濃度は液相1ℓ当たり0.001~1モル、好ましくは0.005~0.1モル濃度に保ち、反応温度を0~120℃程度とし両者を接触させればよい。上記炭化水素媒体としては、後記重合用溶媒として例示したものから選択することができる。

本発明方法において使用される触媒構成成分のアルミノオキサン(B)として具体的には、一般式(N)又は一般式(V)



(式中、Rは炭化水素基を示し、mは好ましくは20以上の整数を示し、とくに好ましくは25以上の整数を示す)で表わされる有機アルミニウム化合物を例示することができる。該アルミノオキサンにおいて、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、mは好ましくは20以上の整数を示し、とくに好ましくは25以上の整数、とりわけ好ましくは30ないし100の整数である。該アルミノオキサンの製造法としてたとえば次の方法を例示することができる。

- (1) 吸着水を含有する化合物、結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物などの炭化水素媒体に溶解したトリアルキルアルミニウムを添加して反応させる方法。
- (2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムに直接水を作用させる方法。

これらの方法のうちでは(1)の方法を採用するのが好ましい。なお、該アルミノオキサンには少量の有機金属成分を含有していても差しつかえない。

本発明の方法において、重合反応系に供給される原料はエチレンとエチレン以外の炭素数3~20のα-オレフィンからなる混合物である。重合原料オレフィン中のエチレンの含有率は通常は10ないし90モル％、好ましくは20ないし80モル％、該α-オレフィンの含有率は通常は10ないし90モル％、好ましくは20ないし80モル％の範囲である。

本発明の方法において重合原料として使用されるエチレン以外の炭素数3~20のα-オレフィンとして具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが例示できる。

本発明の方法において、オレフィンの重合反応は通常は炭化水素媒体中で実施される。炭化水素

炭体として具体的には、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などの他に、原料のオレフィンも炭化水素炭体となる。これらの炭化水素炭体の中では、芳香族系炭化水素が好ましい。

本発明の方法において、融解重合法、溶解重合法などのような液相重合法が通常採用され、とくに好適には溶解重合法が採用される。重合反応の温度は $-50$ ないし $200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30$ ないし $100^{\circ}\text{C}$ 、とくに好ましくは $-20$ ないし $80^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

本発明の方法を液相重合法で実施する際の該ジルコニウムハイドライド化合物(A)の使用割合は、重合反応系内のジルコニウム金属原子の量として通常は $10^{-1}$ ないし $10^{-2}$ グラム原子/L、

好ましくは $10^{-1}$ ないし $10^{-2}$ グラム原子/Lの範囲である。また、アルミノオキサンの使用割合は、重合反応系内のアルミニウム原子の量として通常は $10^{-1}$ ないし $10^{-2}$ グラム原子/L、好ましくは $10^{-1}$ ないし $5 \times 10^{-2}$ グラム原子/Lの範囲であり、また重合反応系内のジルコニウム金属原子に対するアルミニウム金属原子の比として通常は $2.5$ ないし $10^1$ 、好ましくは $10^1$ ないし $10^2$ の範囲である。共重合体の分子量は、水素及び/又は重合温度によつて調節することができる。

本発明の方法において、重合反応が終了した重合反応混合物を常法によつて処理することにより本発明の上記低結晶性エチレン系共重合体を得ることができる。

本発明の低結晶性エチレン系共重合体の組成はエチレン成分が $35$ ないし $85$ 重量％、好ましくは $40$ ないし $80$ 重量％、該 $\alpha$ -オレフィン成分が $15$ ないし $65$ 重量％、好ましくは $20$ ないし $60$ 重量％の範囲である。

また、本発明の低結晶性エチレン系ランダム共重合体は、 $135^{\circ}\text{C}$ のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ の値として、通常 $0.5$ ないし $1.0 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $1$ ないし $6 \text{ dl/g}$ の範囲にある値を持つ。

また、該低結晶性エチレン系共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によつて測定した分子量分布( $M_w/M_n$ )は $2.5$ 以下、好ましくは $2.3$ 以下、とくに好ましくは $2$ 以下の範囲である。該低結晶性エチレン系共重合体の分子量分布が $2.5$ より大きくなると、該共重合体あるいは該共重合体を改質剤として配合した組成物のベタつきが大きくなつたり、ブロッキングするようになるので前記範囲にあることが必要である。

また、該低結晶性エチレン系共重合体は低結晶性であり、X線回折より求めたその結晶化度は $30\%$ 以下、好ましくは $20\%$ 以下、とくに好ましくは $0$ ないし $15\%$ の範囲である。

なお、 $M_w/M_n$ 値の測定は、管内管、丸管流の「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」

に準じて次の如く行う。

- (1) 分子量既知の標準ポリスチレン(東洋ソーダ(製)単分散ポリスチレン)を使用して、分子量 $M$ とそのGPC(Gel Permeation Chromatograph)カウントを測定し、分子量 $M$ と $EV$ (Elution Volume)の相関図校正曲線を作成する。この時の濃度は $0.02 \text{ wt}\%$ とする。
- (2) GPC測定により試料のGPCクロマトグラフをとり、前記(1)によりポリスチレン換算の数平均分子量 $\bar{M}_n$ 、重量平均分子量 $\bar{M}_w$ を算出し $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 値を求める。その際のサンプル調製条件およびGPC測定条件は以下の通りである。

〔サンプル調製〕

- (1) 試料を $0.1 \text{ wt}\%$ になるように $O$ -ジクロルベンゼン溶液とともに三角フラスコに分取する。
- (2) 試料の入っている三角フラスコに老化防止剤2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾールをポリマー溶液に対して $0.05 \text{ wt}\%$ 添加する。



付 三角フラスコを140℃に加熱し、約30分間攪拌し、溶解させる。

(k) その厚紙をUPCにかける。

(UPC測定条件)

次の条件で実施した。

(M) 装置 Waters社製(150C-ALC/OPC)

(N) カラム 東洋ソーダ製(OMHタイプ)

(O) サンプル量 400μL

(P) 温度 140℃

(Q) 流速 1ml/min

さらに、本発明の低結晶性エチレン系共重合体は、下記式(II)

$$B = \frac{PoE}{2Po + Pe} \quad (II)$$

〔式中、Peは共重合体中のエチレン成分の含有モル分率を示し、Poはα-オレフィン成分の含有モル分率を示し、PoEは全 dyad 連続のα-オレフィン・エチレン連続のモル分率を示す〕

より好ましくは一般式

$$1.0 + 0.4 \times Pe \leq B \leq 1 / (1 - Pe),$$

とくに好ましくは一般式

$$1.0 + 0.5 \times Pe \leq B \leq 1 / (1 - Pe),$$

共重合体のエチレン含量が50モル%以上の場合:

$$1.3 - 0.3 \times Pe \leq B \leq 1 / Pe,$$

より好ましくは一般式

$$1.4 - 0.4 \times Pe \leq B \leq 1 / Pe,$$

とくに好ましくは一般式

$$1.5 - 0.5 \times Pe \leq B \leq 1 / Pe,$$

なお、組成分布B値は、10mmφの試料管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロブタジエンに均一に溶解させた試料の<sup>13</sup>C-NMRのスペクトルを、通常、測定温度120℃、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、フィルター幅1500Hz、パルス繰り返し時間4.2sec、パルス幅7μsec、積算回数2000~5000回の測定条件の下で測定し、このスペクトルからPe、Po、PoEを求めることにより算

出されるB値が、下記式(III)

$$1.05 \leq B \leq 2 \quad (III)$$

を満足する範囲にある。

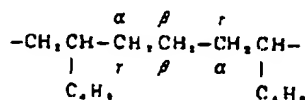
上記B値は共重合体中における各モノマー成分の分布状態を表わす指標であり、O. J. Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977)), J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353 (1982)), J. Polymer Science, Polymer Physics Ed., 11, 275 (1973)), K. Kimura (Polymer, 25, 441 (1984))らの報告に基づいて、上記定義のPe、PoおよびPoEを求めることにより算出される。上記B値が大きい程、ブロック的な連続が少なく、エチレン及びα-オレフィンの分布が一様であり組成分布の狭い共重合体であることを示している。

本発明の低結晶性エチレン系共重合体は、好ましくは下記の如きB値を有している。

共重合体のエチレン含量が50モル%以下の場合:

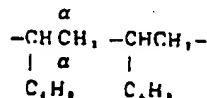
$$1.0 + 0.3 \times Pe \leq B \leq 1 / (1 - Pe),$$

出した。さらに、本発明の低結晶性エチレン系共重合体の<sup>13</sup>C-NMRスペクトル中には、共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連続に基づくαβおよびβγのシグナルが観測されない。例えばエチレンと1-ヘキセンとの共重合体において、下記結合:



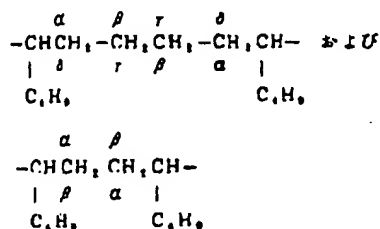
は、1-ヘキセンに由来する左側の3級炭素からみれば中央の3個のメチレン基は左側からα、β、γの位置にあり、一方右側の3級炭素からみれば右側からα、β、γの位置にある。それ故、上記結合単位中には、αγおよびββのシグナルを与えるメチレン基はあるが、αβおよびβγのシグナルを与えるメチレン基はない。

同様に1-ヘキセン同系が所定尾で結合した下記結合:



Kは、 $\alpha\alpha$ のシグナルを与えるメチレン基のみが存在し、 $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルを与えるメチレン基はない。

他方、下記結合



はそれぞれ $\beta\gamma$ のシグナルおよび $\alpha\beta$ のシグナルを与えるメチレン基を有する。

以上の説明から明らかとなり、本発明の低結晶性エチレン系共重合体はエチレンと共重合しうるモノマーの結合方向が規則的であることがわかる。

本発明の低結晶性エチレン系ランダム共重合体の熔融酢酸メチル可溶分率は2重量%以下、好ましくは1.5~0.01重量%、とくに好ましくは

$\leq 0.01$ 以下、4.00%以上である。なお、密度は、試料を120℃で1時間熱処理し1時間かけて室温まで徐冷したのち測定した。破断点応力、破断点伸びは、リング状試験片(内径18mm、外径22mm、厚さ1mm)を作成し、引張速度500mm/min、測定温度25℃で測定した。

本発明の低結晶性エチレン系ランダム共重合体は、チタン系触媒を用いて得られた共重合体と比較して、分子量分布および組成分布が狭く且つ透明性、表面非粘着性および力学物性に優れていると云える。また、バナジウム系触媒を用いて得られた共重合体と比較すると、分子量分布および組成分布はほぼ同程度であるいはそれより狭くしかし共重合成分の分子鎖内における配列状態が異なる云える。

本発明の低結晶性エチレン系ランダム共重合体は、種々の熱可塑性樹脂に、その改質剤として配合することができる。

本発明の低結晶性エチレン系ランダム共重合体をポリエチレンなどのエチレンを主成分として含

1.0~0.03重量%、とりわけ好ましくは0.7~0.05重量%の範囲である。低結晶性エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分単位の重量分率PEWとした場合に、該低結晶性エチレン系ランダム共重合体の熔融酢酸メチル可溶分率(Ex重量%)は、

$$\text{好ましくは} \quad Ex \leq 22 - 2 \times PEW$$

$$\text{より好ましくは} \quad Ex \leq 1.95 - PEW$$

$$\text{とくに好ましくは} \quad Ex \leq 0.9 - 0.6 \times PEW$$

の範囲である。

熔融酢酸メチル抽出法の測定は、試料を1mm厚のプレスシートを作成した後、このプレスシートを2mm×2mm角に細断したものを円筒ガラスフィルターに入れ、リフラクティクス吸光度を1回/5分程度にしてソックスレー抽出器で6時間行つた。抽出量は、抽出残部を真空乾燥器で恒量になるまで乾燥して求めた。

本発明の低結晶性エチレン系ランダム共重合体は通常0.90g/cm<sup>3</sup>以下の密度を有する。また、破断点応力および破断点伸びはそれぞれ30.0kg

む他のエチレン系重合体に配合することにより、該他のエチレン系重合体の耐衝撃性とくに低温耐衝撃性、耐屈曲性、低温ヒートシール性の改善されたエチレン系重合体組成物が得られ、しかも該エチレン系重合体組成物は低結晶性エチレン系ランダム共重合体の配合により透明性及び表面非粘着性の低下をもたらさないという特徴がある。上記他のエチレン系重合体としては高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレンとプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であつてエチレンを主成分として含むエチレン系共重合体などを例示することができる。その135℃のデカリン中で測定した低吸粘度( $\eta$ )は通常は0.5ないし2.0dl/gの範囲にある。

該他のエチレン系重合体に本発明の低結晶性エ

チレン系ランダム共重合体を配合する場合の配合割合は、該他のエチレン系重合体100重量部に対して通常0.5ないし30重量部、好ましくは1ないし20重量部の範囲である。得られるエチレン系重合体組成物には、必要に応じて酸化防止剤、塩酸吸収剤、凝集防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、顔料、染料、充填剤などの各種添加剤を配合することもできる。その配合割合は適宜である。該エチレン系重合体組成物は従来から知られている方法に従って調製することができる。

また、本発明の低結晶性エチレン系ランダム共重合体を前記他のエチレン系重合体以外の結晶性オレフィン系重合体に配合することにより、該結晶性オレフィン系重合体からなる成形物の耐衝撃性、とくに低温、しかも該低結晶性エチレン系ランダム共重合体の配合により透明性及び表面非粘着性の低下をもたらさないという特徴がある。該エチレン系重合体以外の結晶性オレフィン系重合体として具体的には、ポリプロピレン、ポリ-

1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリ-1-ヘキセンなどの他に、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、1-ブテン・エチレン共重合体、1-ブテン・プロピレン共重合体などのように、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンなどの $\alpha$ -オレフィン( $\alpha_1$ )とエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクタテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が2ないし20の $\alpha$ -オレフィンであつて前記 $\alpha$ -オレフィン( $\alpha_1$ )とは異なる $\alpha$ -オレフィン( $\alpha_2$ )とからなる結晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体などを例示することができる。該結晶性オレフィン系重合体の135℃のデカリン中で測定した極限粘度( $\eta$ )は通常は0.5ないし10 dL/gの範囲であり、結晶化度が5%以上、好ましくは20%以上である。該結晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体に本発明の低結晶性エチレン系ランダム共重合体を配合する場

合の配合割合は、該結晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体100重量部に対して通常は0.5ないし30重量部、好ましくは1ないし20重量部の範囲である。該結晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体組成物には必要に応じて酸化防止剤、塩酸吸収剤、凝集防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、顔料、染料、充填剤などの各種添加剤を配合することもできる。該結晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体組成物は従来から知られている方法に従って調製することができる。

さらに、本発明の低結晶性エチレン系ランダム共重合体は種々のエンジニアリング樹脂に配合することにより、該エンジニアリング樹脂の物性、たとえば耐衝撃性、耐熱性等を改善することができ、しかも該低結晶性エチレン系ランダム共重合体の配合により透明性及び表面非粘着性の低下をもたらさないという特徴がある。該エンジニアリング樹脂が極性を有するエンジニアリング樹脂である場合には、該エンジニアリング樹脂への親和性または分散性を良好にするために、本

発明の低結晶性エチレン系ランダム共重合体に、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸ジメチル、シトラコン酸ジメチル、イタコン酸ジメチルなどの不飽和カルボン酸またはその誘導体成分をグラフト共重合した変性エチレン系ランダム共重合体を使用するのが好ましい。該不飽和ジカルボン酸またはその誘導体成分のグラフト割合は、該低結晶性エチレン系ランダム共重合体100重量部に対して通常0.02ないし50重量部の範囲である。エンジニアリング樹脂として具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ヘキサメチレンアジバミド、オクタメチレンアジバミド、デカメチレンアジバミド、ドデカメチレンアジバミド、ポリカプロラクトン、などのポリアミド、ポリフェニレンオキシドなどのポリアリーレンオキシド、ポリアセタール、ABS、ABS、ポリカーボネートなどを例示することができる。該低結晶性エチレン系ランダム共重合体また

はその実性物の配合割合は該エングニアリング樹脂100重量部に対して通常0.2ないし20重量部の範囲である。該エングニアリング樹脂組成物には必要に応じて酸化防止剤、塩酸吸収剤、腐蝕防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、核剤、顔料、充填剤などの各種添加剤を配合することができる。該エングニアリング樹脂組成物も従来から知られている方法に従って調製することができる。

本発明の低結晶性エチレン系ランダム共重合体は種々のゴム状重合体に配合することにより該ゴム状重合体の物性、たとえば、耐薬品性、剛性などを改善することができる。該ゴム状重合体として具体的には、たとえばエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体、エチレン・1-ブテン・非共役ジエン共重合体、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、ステレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体などを例示することができる。該低結晶性エチレン系ランダム共重合体の配合割合は前記ゴム状重合体100重量部に対して

通常1〜100重量部の範囲である。該ゴム状重合体組成物には必要に応じて充填剤、架橋剤、架橋助剤、顔料、安定剤などの各種の充填剤を配合することができる。該ゴム状重合体組成物は従来から知られている方法に従って調製することができる。

〔実施例〕  
次に、本発明の方法を実施例によつて具体的に説明する。

#### 〔実施例〕

次に、本発明の方法を実施例によつて具体的に説明する。

#### 実施例1

##### ジルコニウム触媒の調製

十分に窒素置換した100mlのガラス製フラスコにトルエン30mlとビス(シクロペンタジエン)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド2ミリモルを投入しスラリー状にした。それにトルエンで希釈したトリノチルアルミニウム(1M溶液)20ミリモルを室温下で滴下した。滴下終了後、60℃に昇温して1時間反応させた。ビス(シクロペンタジエン)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライドはトルエンに溶解し溶液は

で調製したジルコニウム触媒をジルコニウム原子換算で $1 \times 10^{-3}$ ミリグラム原子/hrの割合で連続的に供給し、重合器内において同時にエチレン360L/hr、1-ブテン240L/hrの割合で連続的に供給し、重合温度20℃、常圧、停留時間0.5時間、ポリマー濃度3g/lとなる条件下に重合を行つた。生成したポリマー溶液を重合器より連続的に抜き出し、少量のメタノールを添加することにより重合を停止し、更にそのポリマー溶液を多量のメタノール中に移し、析出したポリマーを130℃で12時間減圧乾燥した。エチレン含量77重量%、 $[\eta]$  216 dl/g、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  1.85、結晶化度21%、B値1.14、密度0.888 g/cm<sup>3</sup>、溶解性試験ノチル抽出量0.31重量%のゴム状のポリマーが得られた。このポリマーの破断点応力、破断点伸びはそれぞれ110 kg/cm<sup>2</sup>、900%であつた。得られたこのポリマーの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルには、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\beta'$ に基づくシグナルは観測されなかつた。単位ジルコニウム当りの活性は7300g・ポリマー

##### メチルアルミノオキサンの調製

十分にアルゴンで置換した400mlのガラス製フラスコに塩化マグネシウムの6水和物13.9gとトルエン125mlを投入し、0℃に冷却後、トルエン125mlで希釈したトリノチルアルミニウム250ミリモルを滴下した。滴下終了後、70℃に昇温し、その温度で96時間反応させた。反応後、夜間により固液分離を行い、更に、分離液より減圧下にトルエンを除去し、白色固体のメチルアルミノオキサン7.3gを得た。ベンゼン中での凝固点降下により求められた分子量は1910であり、該アルミノオキサンのm値は31であつた。尚、重合時には前記アルミノオキサンをトルエンに再溶解して用いた。

##### 重合

2Lの連続重合反応器を用いて、精製トルエンを2L/hr、メチルアルミノオキサンをアルミニウム原子換算で10ミリグラム原子/hr、前記

ノミリグラム原子-2rであつた。

#### 実施例2～8、比較例1

表1に示した条件下で重合した以外は、実施例1と全く同様に行つた。得られたポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルには $\alpha\beta$ 、 $\beta r$ に基づくシグナルはいずれにも観測されなかつた。結果を表1に示す。

#### 比較例2

##### チタン触媒の調製

2.8 kgのSUS製ボール(15.00)を内蔵した800 mlのSUS製ボートにテトラブトキシタン2 gおよび無水の塩化マグネシウム20 gを入れ、真空雰囲気下8時間粉砕した(振動ミル)。共粉砕物をエチレンジクロリド200 ml中に移し80℃で2時間熟した。その後、共粉砕物を分別し、n-ヘキサンで遊離の四塩化チタンが抽出されなくなるまで洗浄した。このようにして得られた触媒1 g中に2.1ppmのチタン原子が担持されている。

#### 重合

し、重合器内において同時にエチレン200 g/hr、プロピレン240 g/hrの割合で連続的に供給し、重合温度50℃、常圧、滞留時間0.5時間、ポリマー濃度4 g/lとなる条件下に重合を行つた。その後の操作は実施例1と全く同様に行つた。得られたポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルには、実施例1～8と異なり $\alpha\beta$ 、 $\beta r$ に基づくシグナルが観測された。結果を表3に示す。

#### 比較例4～6

表3に示した条件下で重合した以外は比較例3と全く同様に行つた。得られたポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルには比較例3と同様に $\alpha\beta$ 、 $\beta r$ に基づくシグナルが観測された。結果を表3に示す。

#### 応用例1～5 比較応用例1～6

前記実施例および比較例のエチレン系ランダム共重合体とポリエチレン樹脂(MFR 0.44 g/10 min、密度0.955 g/cm<sup>3</sup>)とを1:9の割合で溶融混合した後、厚み70 μmのプレスフィルムを作成した(110℃、5分予熱→ガス抜き

実施例1と同様の重合反応器を用いて精製デカンを2 g/hr、エチルアルミニウムセスキクロリドをアルミニウム原子換算で8ミリグラム原子/hr、上記で調製したチタン触媒をチタン原子換算で0.4ミリグラム原子/hrの割合で連続的に供給し、重合器内において同時にエチレン300 g/hr、1-ブテン100 g/hrの割合で連続的に供給し、重合温度120℃、常圧、滞留時間0.5時間、ポリマー濃度50 g/lとなる条件下に重合を行つた。その後の操作は、実施例1に準じ行つた。なお、得られたポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルには、 $\alpha\beta$ 、 $\beta r$ に基づくシグナルは観測されなかつた。結果を表2に示す。

#### 比較例3

実施例1と同様の重合反応器を用いて精製ヘキサンを2 g/hr エチルアルミニウムセスキクロリドをアルミニウム原子換算で1ミリグラム原子/hr、三塩化バナジウムをバナジウム原子換算で0.1ミリグラム原子/hrの割合で連続的に供給

30秒→30 kg/cm<sup>2</sup>加圧、4分30秒保持→20℃コールドプレス、50 kg/cm<sup>2</sup>加圧 3分保持)。このフィルムについて23℃、-20℃でのフィルムインパクト強度および透明性(ヘイズ値)を測定した。結果を表4に示す。

#### 応用例6 比較応用例7～9

前記実施例および比較例のエチレン系ランダム共重合体とポリプロピレン樹脂(MFR 1.0 g/10 min)とを1:9の割合で溶融混合した後、厚み30 μmのプレスフィルムを作成した(応用例1と同様)。このフィルムについて23℃でのフィルムインパクト強度および透明性(ヘイズ値)を測定した。結果を表5に示す。

#### 実施例11

##### ジルコニウム触媒の調製

実施例1で用いたトリメチルアルミニウムの代わりにトリn-オクチルアルミニウムを用いた以外は実施例1と同様に行つた。

#### 重合

実施例1と同様の重合反応器を用いて精製トル

エンを1L/hr 実施例1と同様に合成した  
 メタルアルミノオキサンをアルミニウム原子換算  
 で5ミリグラム原子/hr、前記で調製したジル  
 コニウム触媒をジルコニウム原子換算で $1 \times 10^{-1}$   
 ミリグラム原子/hrの割合で連続的に供給し、  
 重合槽内において同時にエチレン360L/hr、  
 プロピレン240L/hrおよび1,4-ヘキサ  
 ジエン2g/hrの割合で連続的に供給し、重合  
 温度20℃、常圧、停留時間1時間、ポリマー濃  
 度20g/Lとなる条件下に重合を行つた。その  
 後の操作は実施例1と全く同様に行つた。エチレ  
 ン含量70重量%、 $[\eta]$  1.79 dL/g、 $\bar{M}_w /$   
 $\bar{M}_n$  1.92、結晶化度0%、R値1.19、密度  
 0.871 g/cm<sup>3</sup>、ヨウ素価9、稀部酢酸メチル  
 抽出物0.38重量%のゴム状のポリマーが得られ  
 た。なお、このポリマーの<sup>13</sup>C-NMR スペクト  
 ルには $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ に基づくシグナルは観測されな  
 かつた。単位ジルコニウム当りの活性は2000  
 g・ポリマー/ミリグラム原子-Zrであつた。

表1

	モノマー1		モノマー2		重合温度 (℃)	ポリマー濃度 (g/L)	活 性 (g・ポリマー/ミリグラム原子-Zr)	エチレン含量 (wt%)
	種 類	(L/hr)	種 類	(L/hr)				
実施例1	エチレン	360	1-ブテン	240	20	36	7,300	77
2	"	300	"	300	"	35	4,900	69
3	"	240	"	360	"	41	8,100	60
4	"	360	"	240	0	29	5,700	85
5	"	360	1-ヘキセン	0.3	20	47	9,400	69
6	"	360	"	0.6	"	34	4,800	57
7	"	360	"	0.2	40	41	18,200	79
8	"	360	4-MP-1 <sup>*)</sup>	0.6	20	24	4,700	77
比較例1 <sup>*)</sup>	"	450	プロピレン	150	30	38	14,300	87

(共通重合条件) 気流2L/hr、Zr  $5 \times 10^{-1}$  ミリグラム原子/L ( $5 \times 2.5 \times 10^{-1}$ ) AL 5 ミリグラム原子/L 停留時間0.5 hr  
 \*\*) 4-メチルペンテン-1

(註) 表 1

	$[\eta]$ ( $\text{dL/g}$ )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	結晶化度 (%)	B 値	密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	破断点応力 ( $\text{kg/cm}^2$ )	破断点伸び (%)	外 観 (ベトつき)	昇降酢酸メチル抽出量 (wt%)
実例 1	2.16	1.85	2.1	1.14	0.888	110	900	無	0.31
2	1.87	1.88	0	1.18	0.877	30	960	〃	0.35
3	1.54	1.91	0	1.23	0.865	—	—	〃	0.39
4	4.10	1.94	0	1.20	0.872	15	990	〃	0.33
5	2.03	1.91	0	1.16	0.875	179	700	〃	0.34
6	1.36	1.84	0	1.21	0.861	120	810	〃	0.42
7*	1.99	1.93	2.3	1.08	0.890	210	750	〃	0.27
8	1.30	1.94	0.8	1.07	0.887	195	600	〃	0.30
比較例 1*	2.51	2.12	3.5	1.09	0.904	90	710	〃	0.25

表 2

	溶 性 ( $\text{p-ポリマー/ミリグラム原子-TI}$ )	エチレン含量 (wt%)	$[\eta]$ ( $\text{dL/g}$ )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	結晶化度 (%)	B 値	密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	破断点応力 ( $\text{kg/cm}^2$ )
比較例 2	250	75	1.35	4.68	14.3	0.92	0.889	60

破断点伸び (%)	外 観 (ベトつき)	昇降酢酸メチル抽出量 (wt%)
1050	有	1.53

表 3

	モノマー-1		モノマー-2		V (ミリグラム) 原子/L	Al (ミリグラム) 原子/L	重合温度 (℃)	ポリマー濃度 (g/L)	活 性 (g-ポリマー/ミリグラム) 原子-V
	種 別	(L/hr)	種 別	(L/hr)					
比較例 3	エチレン	200	プロピレン	240	0.05	0.5	50	4	80
4	"	240	1-ブテン	180	0.4	4.0*	40	41	100
5	"	200	1-ペンテン	0.4	0.5**	5.0	20	65	130
6	"	200	4-MP-1	0.4	0.5**	5.0	20	35	70

\*  $\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5} = 1/1 \text{ m. r.}$     \*\*  $\text{VO}(\text{OBi})\text{Cl}_2$  使用

(続)表3

	エチレン含量 (wt%)	$[\eta]$ (dL/g)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	結晶化度 (%)	B 値	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	破断点応力 (kg/cm <sup>2</sup> )	破断点伸び (%)	外 観 (ベトつき)	溶解性 トルエン抽出量 (wt%)	備 考
比較例 3	67	2.29	2.29	0	1.11	0.867	15	1000	やや有	0.80	
4	82	1.50	2.41	17.8	1.07	0.890	145	890	"	0.45	H <sub>2</sub> 20 L/hr 供給
5	54	1.86	2.37	0	1.11	0.857	-	-	"	0.65	
6	71	1.52	2.32	0	1.08	0.868	115	930	"	0.51	



表 4

	エチレン系ラン ダム共重合体	ブ レ ン ド 物				ヘイズ (%)
		MFR (g/10min)	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	フィルムインパクト強度 (kg・cm/cm) 23℃      -20℃		
応 用 例 1	実施例 1	0.51	0.950	1710	1750	32
2	3	0.56	0.947	2320	2620	35
3	5	0.51	0.948	2430	2300	33
4	6	0.64	0.945	2540	2560	34
5	8	0.66	0.950	2090	2110	35
比較応用例 1	比較例 1	0.46	0.953	1320	1290	33
2	2	0.58	0.950	1310	1350	51
3	3	0.45	0.948	1560	1760	47
4	4	0.56	0.951	1510	1540	39
5	5	0.53	0.944	2210	2300	44
6	6	0.56	0.948	2000	2050	40
	ベースポリマー	0.44	0.959	1120	1120	31

表 5

	エチレン系ラン ダム共重合体	ブレンド物		
		MFR (g/10min)	フィルムインパクト強度 (kg·cm/cm)	ヘイズ (%)
応用例6	実施例1	9	2100	4
比較応用例7	比較例2	10	1600	12
8	3	9	1900	10
9	4	10	1900	6
ベースポリマー		10	1400	3

## 【発明の効果】

以上のとおり、本発明の低結晶性エチレン系ランダム共重合体は分子量分布、組成分布が狭く、透明性に優れ、表面非粘着性でありそして低結晶性である。

本発明の上記共重合体は熱可塑性樹脂に配合することにより該樹脂の種々の性質を改良する。

特許出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 弁護士 小田島 平 吉



ほか1名

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**